

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1001038A7

NUMERO DE DEPOT : 8900314

Classif. Internat. : C01B 801J

Date de délivrance : 20 Juin 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Mars 1989 à 14h15  
à l' Office de la Propriété Industrielle;

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENIRICERCHES S.p.A.; ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.  
Corso Venezia 16, MILAN (ITALIE); Via Ruggero Settimo 55, PALERMO (ITALIE)

représenté(e)(s) par : EVERATH Philippe, CABINET REDE, Avenue Antoine  
Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE MATERIAUX SYNTHETIQUES CRISTALLINS  
POREUX CONSTITUES D'OXYDES DE SILICIUM ET DE TITANE.

INVENTEUR(S) : Bellussi Giuseppe, Via Alberto Scotti 44, Piacenza (IT); Carati Angela,  
Via Repubblica 9/n, San Giuliano Milanese, Milan (IT); Clerici Mario Gabriele, Via  
Europa 34, San Donato Milanese, Milan (IT); Esposito Antonio, Via Libertà 70, San Donato  
Milanese (Milan) (IT); Millini Roberto, Via San Martino 14, Pavia (IT); Buonomo Franco, Via  
Trento 4, San Donato Milanese (Milan) (IT)

Priorité(s) 23.03.88 IT ITA 1990288

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 20 Juin 1989  
PAR DELEGATION SPECIALE:

PROCÉDE POUR LA PREPARATION DE MATERIAUX SYNTHETIQUES  
CRISTALLINS POREUX CONSTITUES D'OXYDES DE SILICIUM ET  
DE TITANE

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de matériaux synthétiques cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et de titane et correspondant à la formule

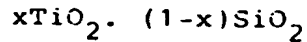
5 
$$x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$$

où x est compris entre 0,0005 et 0,04,

au départ de réactifs constitués d'une source d'oxydes de silicium et de titane, d'eau et d'hydroxyde de tétra-alkylammonium et, éventuellement, de trialkylalcano-  
10 ammonium choisis dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium et de l'hydroxyde de méthyltributylammonium pris séparément, ou bien du groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de  
15 tétrapropylammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium, de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde de triméthyléthanolammonium en mélange binaire ou ternaire entre eux.

La présente invention concerne donc un procédé  
20 pour préparer des matériaux synthétiques cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et de titane. Le brevet belge n° 883 212 a déjà décrit une silice poreuse et cristalline ayant une structure du type des silicates (silicalites) dans laquelle le titane remplace la silice

1 et qui répond à la formule



où x est compris entre 0,0005 et 0,04.

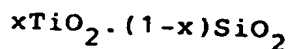
La préparation des matériaux faisant l'objet  
5 de la présente demande consiste à partir de réactifs  
constitués d'une source d'oxydes de silicium et de titane  
et d'une base organique azotée et d'eau, avec les rapports  
molaires suivants :

10  $\text{SiO}_2$  de 5 à 200,  
 $\text{OH}^-\text{SiO}_2$  de 0,1 à 1,0  
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 20 à 200  
 $\text{RN}^+/\text{SiO}_2$  de 0,1 à 2,

où  $\text{RN}^+$  est le cation de la base organique azotée; le  
mélange des réactifs avec l'eau est ensuite soumis à  
15 un traitement hydrothermique en autoclave, à une  
température comprise entre 130 et 200°C, sous la pression  
résultante de l'autoclave et pendant une période de  
6 à 30 jours ; les cristaux obtenus sont ensuite séparés  
de la solution-mère, sont lavés à l'eau et séchés, et  
20 chauffés ensuite pendant 1 à 72 heures dans l'air à  
550°C.

La base organique azotée est un hydroxyde  
de tétra-alkylammonium : l'hydroxyde de tétrapropyl-  
ammonium est celui qu'on préfère et qui est utilisé  
25 dans les exemples décrits ci-après. On a constaté  
maintenant avec surprise que si l'on utilise d'autres  
hydroxydes de tétra-alkylammonium et, éventuellement,  
de trialkylalcanolammonium, on réussit à obtenir d'autres  
matériaux cristallins poreux (zéolites) qui répondent  
30 encore à la formule générale mentionnée ci-dessus mais  
qui présentent des caractéristiques différentes quand  
on les examine aux rayons X et aux rayons infrarouges  
(IR), lesdits matériaux ayant des propriétés  
catalytiques analogues à celles des matériaux faisant  
35 l'objet du brevet précité.

La présente invention a pour objet principal un procédé pour la préparation de matériaux synthétiques cristallins poreux constitués d'oxydes de silicium et de titane et répondant à la formule



où  $x$  est compris entre 0,0005 et 0,04

au départ de réactifs constitués d'une source d'oxydes de silicium et de titane et d'une base organique azotée choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de

tétra-alkylammonium et/ou de trialkylalcanolammonium et d'eau, avec les rapports molaires suivants :

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 5 à 200

$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  de 0,1 à 2,0

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 10 à 200

$\text{RN}^+/\text{SiO}_2$  de 0,1 à 2,0

où  $\text{RN}^+$  est le cation tétra-alkylammonium et,

éventuellement, trialkylalcanolammonium, le mélange

des réactifs avec l'eau étant soumis à un traitement hydrothermique en autoclave à une température comprise

entre 90 et 200°C, à la pression résultante de

l'autoclave et pendant une période de 10 heures à 30

jours, tandis que les cristaux ainsi obtenus sont ensuite séparés de la solution-mère, sont lavés à l'eau et

séchés, et sont finalement chauffés pendant 1 à 72 heures dans l'air à une température comprise entre 450 et 700°C.

La caractéristique essentielle dudit procédé consiste à utiliser des hydroxydes de tétra-alkylammonium

et, éventuellement, de trialkylalcanolammonium choisis

dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutyl-

ammonium et de l'hydroxyde de méthyltributylammonium

pris séparément, ou bien dans le groupe constitué de

l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de

tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de tétrapropyl-

ammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium,

de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde

1 de triméthylammonium en mélanges binaires ou ternaires  
entre eux. La source d'oxyde de silicium peut être un  
orthosilicate de tétra-alkyle et, de préférence, un  
orthosilicate de tétraéthyle, ou bien aussi simplement  
5 de la silice sous forme colloïdale.

La source d'oxyde de titane peut être un  
composé du titane hydrolysable choisi, de préférence,  
parmi le  $\text{TiCl}_4$ , le  $\text{TiOCl}_2$  et le  $\text{Ti}(\text{alcoxy})_4$ , mais en  
préférant toutefois le  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

10 La présente invention concerne également les  
matériaux obtenus grâce au dit procédé. Les matériaux  
synthétiques obtenus grâce à la présente invention  
présentent une structure cristalline à l'examen aux  
rayons X.

15 Cet examen est effectué avec un diffractomètre  
à poudre muni d'un système électronique de comptage  
des impulsions, en utilisant la radiation  $\text{CuK}_2$ . Pour  
le calcul des valeurs de l'intensité, on mesure les  
hauteurs des pics en les notant sous forme de pourcentage  
20 par rapport à la hauteur du pic le plus intense. Suivant  
les hydroxydes de tétra-alkylammonium utilisés, on  
obtient la formation de matériaux correspondant toujours  
à la formule générale précitée, mais présentant des  
spectres de diffraction différents aux rayons X et aux  
25 rayons IR.

Dans le cas où l'on utilise uniquement  
l'hydroxyde de tétrabutylammonium, le matériau  
synthétique ainsi obtenu, qui présente toujours la  
formule générale précitée, se caractérise par le fait  
30 que son spectre de diffraction aux rayons X correspond  
à celui représenté à la figure 1 (les intensités  
relatives des lignes les plus intenses sont indiquées  
au tableau I) et son spectre IR correspond à celui  
représenté à la figure 2.

35 Plus particulièrement, le spectre de

- 1 diffraction aux rayons X dudit matériau, qui est appelé TS-2, présente les réflexions typiques de la structure de la silicalite-2.

Si l'on utilise des mélanges des bases

- 5 ammoniacales précitées, ou bien uniquement l'hydroxyde de méthyltributylammonium, on obtient des produits qui ont toujours la formule générale précitée mais qui présentent des spectres de diffraction aux rayons X qui, bien qu'ils puissent être attribués à celui de  
10 la TS-1 pour ce qui concerne les valeurs de la distance interplanaire  $\underline{d}$ , présentent des variations significatives des rapports d'intensité d'un certain nombre de réflexions pour ce qui concerne les autres qui conservent leur intensité caractéristique.

- 15 Ce groupe de produits sera appelé TS-3. Les principales réflexions en rapport avec le phénomène précité sont caractérisées par les valeurs suivantes de  $\underline{d}$ :

	$9.71 \pm 0.10 \text{ \AA}$
	$6.35 \pm 0.07 \text{ \AA}$
20	$5.70 \pm 0.07 \text{ \AA}$
	$4.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$4.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$3.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$3.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$
25	$3.44 \pm 0.05 \text{ \AA}$
	$2.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$

- Dans un matériau titanosilicaté simple, la diminution de l'intensité est semblable en pourcentage pour toutes les réflexions précitées, alors que la valeur  
30 absolue du phénomène varie d'un produit à l'autre. Pour donner une idée quantitative du phénomène, on a choisi le rapport entre l'intensité de la réflexion à  $\underline{d} = 3.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$  ( $I_1$ ) (intensité variable) et celle de la réflexion à  $\underline{d} = 3.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$  ( $I_2$ ) (intensité  
35 invariable).

1 Dans la TS-1, le rapport  $I_1/I_2$  est typiquement  
voisin de 0,40 ; dans la TS-2, ce rapport  $I_1/I_2$  est  
inférieur à 0,1 et tend vers 0.

5 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes  
de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de  
tétra-alkylammonium et de tétrapropylammonium, le  
matériau synthétique obtenu, quoique ayant toujours  
la formule générale précitée, se caractérise par le  
fait qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons  
10 X correspondant à celui représenté à la figure 3 et  
un spectre IR correspondant à celui représenté à la  
figure 4. Dans le matériau ainsi obtenu, le rapport  
 $I_1/I_2$  a une valeur comprise entre 0,37 et 0,10 et, de  
préférence, entre 0,36 et 0,30.

15 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes  
de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de  
tétraéthylammonium et de tétrabutylammonium, le matériau  
synthétique obtenu, quoique ayant toujours la formule  
générale précitée, se caractérise par le fait qu'il  
20 présente un spectre de diffraction aux rayons X  
correspondant à celui représenté à la figure 5 et un  
spectre IR correspondant à celui représenté à la  
figure 6. Le rapport  $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et  
0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

25 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes  
de tétra-alkylammonium l'hydroxyde de méthyltributyl-  
ammonium, le matériau synthétique ainsi obtenu, quoique  
ayant toujours la formule générale précitée, se  
caractérise par le fait qu'il présente un spectre de  
30 diffraction aux rayons X correspondant à celui représenté  
à la figure 7 et un spectre IR correspondant à celui  
représenté à la figure 8.

Le rapport  $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et  
0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

35 Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes



1 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de  
 tétrapropylammonium et de tétrabutylammonium, le matériau  
 synthétique ainsi obtenu, quoique ayant toujours la  
 formule générale précitée, se caractérise par le fait  
 5 qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons  
 X correspondant à celui représenté à la figure 9 et  
 un spectre IR correspondant à celui représenté à la  
 figure 10.

Le rapport  $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et  
 10 0,10 et, de préférence, entre 0,35 et 0,25.

Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes  
 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de  
 méthyltributylammonium et de tétraméthylammonium, le  
 matériau synthétique ainsi obtenu, quoique ayant  
 15 toujours la formule générale précitée, se caractérise  
 par le fait qu'il présente un spectre de diffraction  
 aux rayons X correspondant à celui représenté à la figure  
 11 et un spectre IR correspondant à celui représenté  
 à la figure 12.

Le rapport  $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et  
 20 0,10 et, de préférence, entre 0,30 et 0,20.

Dans le cas où l'on utilise comme hydroxydes  
 de tétra-alkylammonium des mélanges d'hydroxydes de  
 tétrabutylammonium et de triméthyléthanolammonium, le  
 25 matériau synthétique obtenu, quoique ayant toujours  
 la formule générale précitée, se caractérise par le  
 fait qu'il présente un spectre de diffraction aux rayons  
 X correspondant à celui représenté à la figure 13 et  
 un spectre IR correspondant à celui représenté à la  
 30 figure 14.

Le rapport  $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et  
 0,10 et, de préférence, entre 0,20 et 0,12.

Les utilisations du titanosilicate (titano-  
 silicalite) conforme à la présente invention sont  
 35 principalement les suivantes :

- 1 - hydroxylation des composés aromatiques
- époxydation des composés oléfiniques
- oxydation des alcools
- synthèse des glycols et des monométhyléthers de glycol
- 5 - alkylation du benzène avec l'éthylène ou l'éthanol ou alkylation du toluène avec le méthanol
- craquage et hydrocraquage
- isomérisation des n-paraffines et des naphtènes
- 10 - reformage
- isomérisation des polyalkyles aromatiques substitués
- conversion des diméthyléthers et/ou du méthanol ou d'autres alcools à faible poids moléculaire dans les hydrocarbures
- 15 - polymérisation des composés contenant des liaisons oléfiniques ou acétyléniques
- conversion des composés carbonyles aliphatiques dans les hydrocarbures au moins partiellement aromatiques
- séparation de l'éthylbenzène des autres hydrocarbures aromatiques en C8
- 20 - hydrogénation ou déshydrogénation des hydrocarbures
- .....
- .....
- déshydratation des composés aliphatiques contenant
- 25 de l'oxygène
- conversion des oléfines dans les composés à indice d'octane élevé.

Nous décrirons maintenant quelques exemples afin de mieux faire comprendre l'invention, sans  
 30 toutefois limiter celle-ci en aucune manière.

#### EXEMPLE 1

Une solution obtenue en dissolvant 11,4 g  
 35 d'orthotitanate de tétraéthyle dans 208 g d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée, avec agitation énergique,

- 1 à 259 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de  
tétrabutylammonium (TBA) à 20% en poids.

La solution est maintenue à 40 - 50°C pendant  
quatre heures, avec agitation, en compensant les pertes  
5 par évaporation par de l'eau déminéralisée. Enfin, on  
ajoute, avec agitation, 500 g d'eau déminéralisée.  
Le mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition  
molaire suivante :

- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 20$ ;  $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2 = 0.2$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 39$ )  
10 est introduit dans un autoclave et est chauffé pendant  
3 jours sous agitation à 170°C et sous la pression  
résultante de l'autoclave.

Le produit obtenu est ensuite centrifugé et  
lavé deux fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée  
15 et centrifugation.

- Le produit solide est ensuite séché à l'étuve  
à 120°C pendant deux heures, puis est calciné 550°C  
pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité présente  
la composition suivante à l'état anhydre :  
20  $\text{SiO}_2 = 98.2\%$  ;  $\text{TiO}_2 = 1.8\%$ .

La figure 1 représente le diffractogramme  
des rayons X pour les poudres, tandis que le tableau  
I indique les intensités relatives des raies les plus  
intenses. L'analyse par diffraction aux rayons X montre  
25 que le produit est une TS-2 avec  $I_1 \approx 0$ . La figure 2  
représente le spectre IR de l'échantillon.

## EXEMPLE 2

- Dans un ballon à trois tubulures de 100 cc  
30 muni de réfrigérant à reflux, on introduit 20 g d'anisol  
et 2 g de catalyseur préparé de la manière décrite à  
l'exemple 1.

Le mélange est mis sous agitation et porté  
à 130°C dans un bain d'huile. On y ajoute ensuite 3,5cc  
35 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 36% en volume, pendant 16 minutes. 80 minutes

- 1 après la fin de cette addition, on obtient une transformation totale du  $H_2O_2$ . Après refroidissement, le mélange est analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne les résultats suivants :
- 5 % en poids d'hydroxyanisol = 9,8, rapport ortho/para = 0,6, rendement de  $H_2O_2$  = moles d'hydroxyanisol formées/moles de  $H_2O_2$  introduites = 51%.

### EXEMPLE 3

- 10 A une solution obtenue en ajoutant à 16 g d'eau déminéralisée 3,7 g d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEA) et 13,44 g d'une solution aqueuse à 31,5% d'hydroxyde de tétrapropyl-
- 15 ammonium (TPA), on ajoute avec agitation énergique une solution obtenue en dissolvant 1,9 g d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g d'orthosilicate de tétraéthyle. Le mélange est maintenu à 40-50°C sous agitation pendant 4 heures, en compensant les pertes
- 20 par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement, on ajoute 94 g d'eau déminéralisée. Le mélange ainsi obtenu (qui a la composition molaire suivante :  $SiO_2/TiO_2 = 20$ ;  $(TEA^+ + TPA^+)/SiO_2 = 0.17$ ;  $H_2O/SiO_2 = 35$ ) est introduit dans un autoclave et chauffé sous agitation à la température de 165°C pendant 4 jours et sous la
- 25 pression de l'autoclave.

- Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée et centrifugation. Le produit solide est séché à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité
- 30 présente la composition suivante à l'état anhydre :  $SiO_2 = 97,7\%$  ;  $TiO_2 = 2,3\%$ . La figure 3 représente le diffractogramme des rayons X des poudres, qui apparaît semblable à celui de la TS-1 décrite dans le brevet belge précité. Le tableau II indique les intensités
- 35 relatives des raies les plus intenses. Le rapport  $I_1/I_2$

- 1 est de 0,35. La figure 4 représente le spectre IR de l'échantillon.

#### EXEMPLE 4.

- 5 Dans un autoclave de 0,5 litre pourvu d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un système de thermostatisation, d'une commande à pression constante, on introduit 200 cc de méthanol, 1,1 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 3 et 0,800 g d'éther butylique  
10 tertiaire de méthyle servant de standard interne. Dans un flacon relié à l'autoclave, on introduit 10 cc de  $H_2O_2$  à 33% en volume. Après thermostatisation à 40°C et mise sous pression de 4 atmosphères de propylène (maintenue constante pendant toute la durée de la  
15 réaction), on ajoute l'eau oxygénée à la suspension, avec agitation énergique. La réaction est contrôlée en prélevant de petits échantillons, qui sont analysés. L'eau oxygénée est titrée par iodométrie et les produits de la réaction sont déterminés quantitativement par  
20 chromatographie en phase gazeuse, en utilisant une colonne remplie de Porapak PS, longueur 1,8 m. Après 75 minutes de réaction, l'eau oxygénée est transformée à raison de 89%.

- Les produits sont constitués d'oxyde de  
25 propylène (0,0860 mole) et de ses produits d'hydrolyse (0,0002 mole) qui sont principalement le 1-méthoxy-2-hydroxypropane et le 1-hydroxy-2-méthoxypropane.

#### EXEMPLE 5.

- 30 Une solution obtenue en ajoutant 1,9 g d'orthotitarate de tétraéthyle à 34,7 g d'orthosilicate de tétraéthyle est versée, avec agitation énergique, dans une solution aqueuse obtenue en mélangeant 44,1g d'une solution aqueuse à 18,4% d'hydroxyde de tétra-  
35 butylammonium (TBA), 3,8 g d'une solution aqueuse à

- 1 40% d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEA) et 10 g d'eau déminéralisée.

La solution est maintenue sous agitation pendant 4 heures, à 40-50°C, en compensant les pertes par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement, 5 on ajoute 57 g d'eau déminéralisée, avec agitation.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition molaire suivante :  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=20$ ;  $(\text{TBA}^+ + \text{TEA}^+)/\text{SiO}_2=0,25$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$ ) est introduit dans un autoclave et chauffé avec agitation 10 à 175°C pendant 15 heures et à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux fois, avec redispersion dans l'eau déminéralisée et 15 centrifugation.

Le solide est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. Le matériau ainsi traité a la composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,2\%$  ;  $\text{TiO}_2 = 2,8\%$ .

20 La figure 5 représente le diffractogramme des poudres aux rayons X et le tableau III indique les intensités relatives des raies les plus intenses. Le rapport  $I_1/I_2$  est de 0,27. La figure 6 représente le spectre IR de l'échantillon.

25

#### EXEMPLE 6.

On opère avec l'appareillage et suivant la méthode de l'exemple 4.

On introduit dans l'autoclave 250 cc de 30 méthanol, 3,0 g d'éther méthylique de butyle tertiaire et 2,0 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 5.

On introduit dans le flacon 12,5 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 33% en volume.

La réaction est effectuée à la température 35 de 23°C et sous une pression de 4 atmosphères de

## 1 EXEMPLE 8.

Dans l'autoclave décrit à l'exemple 4, on introduit 175 g de méthanol, 2,5 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 7, 19,5 g de butène-2-(cis 38%, trans 62%) et 2,23 g de benzène (servant de standard interne). Dans le flacon, on introduit 7,6 g d'eau oxygénée à 60 % en volume. Après thermatisation à 30°C, l'eau oxygénée est ajoutée à la suspension, avec agitation énergique. La disparition de  $H_2O_2$  et la formation des produits sont observées de la même manière qu'à l'exemple 4. Après 70 minutes, la transformation de  $H_2O_2$  est de 99%; il s'est formé du cis 2,5-époxybutane (0,117 mole), du trans-2,3-époxybutane (0,0140 mole) et leurs produits d'hydrolyse (0,0016 mole).

## 15 EXEMPLE 9.

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un réfrigérant à reflux de 250°C, on introduit 59,9 g de phénol, 11,1 g d'acétone, 14,5 g d'eau et 3,2 g de catalyseur préparé de la manière décrite à l'exemple 7.

Le mélange est mis sous agitation et porté à 100°C dans un bain d'huile. On y ajoute ensuite, en 42 minutes, 9,2 g de  $H_2O_2$  à 60% en poids. Huit minutes après la fin de l'addition, on obtient une transformation totale de  $H_2O_2$ .

Avant refroidissement, le mélange est analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne les résultats suivants :

% en poids de phénol = 13,32 ;

30 rapport ortho/para = 1,2

Rendement  $H_2O_2$  = moles de diphénol produites/ moles de  $H_2O_2$  introduites = 71.

## EXEMPLE 10.

1 Une solution obtenue en dissolvant 1,9 g  
d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g  
d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation  
énergique à une solution aqueuse obtenue en mélangeant  
5 29,4 g d'une solution aqueuse à 18,4% d'hydroxyde de  
tétrabutylammonium (TBA), 13,4 g d'une solution  
aqueuse à 31,5 g d'hydroxyde de tétrapropylammonium  
(TPA) et 15 g d'eau déminéralisée.

La solution est maintenue sous agitation  
10 pendant 4 heures à 40-50°C, en compensant les pertes  
par évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement,  
on ajoute 57 g d'eau déminéralisée, avec agitation.  
Le mélange de réaction ainsi obtenu (qui a la composition  
molaire suivante :

15  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=20$ ;  $(\text{TPA}^+ + \text{TBA}^+)/\text{SiO}_2=0,25$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=35$  )  
est introduit dans un autoclave et chauffé sous agitation  
à 175°C pendant 15 heures à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux  
fois avec redispersion dans l'eau déminéralisée et  
20 centrifugation. Le solide est ensuite séché à l'étuve  
à 120°C pendant deux heures, puis calciné à 550°C pendant  
4 heures. Le matériau ainsi traité présente la  
composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,6\%$  ;  $\text{TiO}_2 = 2,4\%$ .

25 La figure 9 reproduit le diffractogramme des  
poudres aux rayons X.

Le tableau V indique les intensités relatives  
des raies les plus intenses. Le rapport  $I_1/I_2$  est de  
0,31. La figure 10 reproduit le spectre IR de  
30 l'échantillon.

## EXEMPLE 11.

Dans un ballon à 3 tubulures de 250cc muni  
d'un réfrigérant à reflux, on introduit 90 g de phénol,  
35 16,7 g d'acétone, 21,8 g de  $\text{H}_2\text{O}$  et 4,8 g de catalyseur



- 1 préparé de la manière décrite à l'exemple n° 10. Le  
mélange est mis sous agitation et porté à 100°C dans  
un bain d'huile. On y ajoute ensuite, en 48 minutes,  
12,3 g de  $H_2O_2$  à 60% en poids. Huit minutes après  
5 l'achèvement de l'addition, on obtient une transformation  
totale de  $H_2O_2$ . Après refroidissement, le mélange est  
analysé par chromatographie en phase gazeuse, qui donne  
les résultats suivants :  
% en poids de diphénol : 13,98 ;  
10 rapport ortho/para = 1,27 ;  
Rendement  $H_2O_2$  = moles de phénol produites/moles de  $H_2O_2$   
introduites = 79.

## EXEMPLE 12

- 15 Une solution obtenue en dissolvant 1,9 g  
d'orthotitanate de tétraéthyle dans 34,7 g d'ortho-  
silicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation  
énergique à une solution obtenue en mélangeant 17 g  
d'une solution aqueuse d'hydroxyde de méthyltributyl-  
20 ammonium (MTBA) à 40% en poids, 23,8 g d'une solution  
aqueuse à 4% d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA).  
La solution est maintenue à 40-50°C pendant  
4 heures, avec agitation, en compensant les pertes par  
évaporation par de l'eau déminéralisée. Finalement,  
25 on ajoute 73 g d'eau déminéralisée avec agitation. Le  
mélange réactionnel ainsi obtenu (qui a la composition  
molaire suivante :  $SiO_2/TiO_2 = 20$ ;  $(MTEA + TMA)/SiO_2$   
0,25 ;  $H_2O/SiO_2 = 35$ ) est introduit dans un autoclave  
et chauffé avec agitation à 175°C pendant 15 heures  
30 à la pression de l'autoclave.

Le produit obtenu est centrifugé et lavé deux  
fois, avec redispersion dans l'eau déminéralisée et  
centrifugation.

- 35 Le produit solide est ensuite séché à l'étuve  
à 120°C pendant deux heures, puis est calciné à 550°C

1 pendant 4 heures.

Le matériau ainsi traité présente la composition suivante à l'état anhydre :

$\text{SiO}_2 = 97,3\%$  ;  $\text{TiO}_2 = 2,7\%$ .

5 La figure 11 représente le diffractogramme des poudres aux rayons X et le tableau VI reproduit les intensités relatives des raies les plus intenses. Le rapport  $I_1/I_2$  est de 0,26. La figure 12 représente le spectre IR de l'échantillon.

10

#### EXEMPLE 13.

On opère de la même manière et avec le même appareillage qu'à l'exemple 4. On introduit dans l'autoclave 280 ml de méthanol, 3,15 g d'éther méthylique  
15 de butyle tertiaire et 1,8 g de catalyseur préparé comme à l'exemple 12.

Dans le flacon, on introduit 25 cc d'eau oxygénée à 33% en volume. La réaction est effectuée à la température de 35°C, sous une pression de 5  
20 atmosphères de propylène.

Après 70 minutes, l'eau oxygénée est transformée à 95% et il s'est formé 0,224 mole d'oxyde de propylène et 0,0065 mole de ses produits d'hydrolyse.

#### 25 EXEMPLE 14.

Une solution obtenue en dissolvant 3,8 g d'orthotitanate de tétraéthyle dans 59,3 g d'orthosilicate de tétraéthyle est ajoutée avec agitation énergique à une solution aqueuse obtenue en mélangeant  
30 78 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) à 20% en poids et 54 g d'une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de tétraméthyléthanolammonium (TMEA).

La solution est maintenue à 40-50°C pendant  
35 4 heures et sous agitation, en compensant les pertes

5.70	MW
5.57	MW
5.35	W
5.02	W
4.97	W
4.60	W
4.36	W
4.26	MW
4.08	W
4.00	W
3.85	S
3.82	S
3.75	MW
3.72	M
3.65	MW
3.48	W
3.44	W
3.35	W
3.31	W
3.25	W
3.05	MW
2.99	MW
2.94	W
2.87	W
2.73	W

2.61	W
2.51	W
2.49	W
2.42	W
2.40	W
2.01	MW
1.99	MW

TABLEAU III

Distances interplanaires d(A)      Intensités relatives

11.13	VS
10.01	S
6.71	W
6.36	MW
5.99	MW
5.71	W
5.57	MW
5.39	W
5.01	W
4.61	W
4.36	W
4.26	W
4.09	W
4.00	W
3.85	S
3.75	MW

3.14	W
3.05	MW
2.98	MW
2.86	W
2.73	W
2.61	W
2.51	W
2.49	W
2.42	W
2.39	W
2.01	MW MW
2.00	MW MW

TABLEAU VI

Distances interplanaires $d(\text{\AA})$	Intensités relatives
11.13	VS
10.01	S
6.71	W
6.36	MW
5.99	MW
5.71	W
5.57	MW
5.39	W
5.01	W
4.61	W
4.36	W

TABLEAU VIII

Distances interplanaires  $d(\text{\AA})$       Intensités relatives

11.13	VS
10.00	S
6.70	W
6.42	W
5.93	MW
5.72	W
5.57	MW
5.13	W
5.02	W
4.98	W
4.61	W
4.36	W
3.85	S
3.83	S
3.72	M
3.65	W
3.48	W
3.35	W
3.32	W
3.05	MW
2.98	MW
2.61	W
2.51	W

2.49	W
2.01	MW
1.99	MW

Dans les tableaux précédents :

VS = très forte

S = forte

M = moyenne

MW = moyenne - faible

W = faible

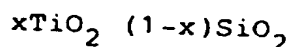
---

1

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la préparation de matériaux synthétiques cristallins poreux, constitués d'oxydes de silicium et de titane répondant à la formule

5



où  $x$  est compris entre 0,0005 et 0,04,

à partir d'une source d'oxydes de silicium et de titane, d'une base organique azotée choisie dans le groupe constitué des hydroxydes de tétra-alkylammonium et, éventuellement, de trialkylalcanolammonium et d'eau, avec les rapports molaires suivants :

10

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 5 à 200

$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  de 0,1 à 2,0

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 10 à 200

15

$\text{RN}^+/\text{SiO}_2$  de 0,1 à 2

où  $\text{RN}^+$  est le cation tétra-alkylammonium et, éventuellement trialkylalcanolammonium, le mélange des réactifs avec l'eau étant soumis à traitement hydrothermique en autoclave à une température comprise entre 90 et 200°C sous la pression de l'autoclave pendant une période de 10 heures à 30 jours et les cristaux obtenus étant ensuite séparés de la solution mère, lavés à l'eau et séchés et, finalement, chauffés dans l'air à une température comprise entre 450 et 700°C pendant 1 à 72 heures, caractérisé par le fait que les hydroxydes sont choisis dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium et de l'hydroxyde de méthyl-tributylammonium pris séparément, ou bien dans le groupe constitué de l'hydroxyde de tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de tétraéthylammonium, de l'hydroxyde de tétrapropylammonium, de l'hydroxyde de méthyltributylammonium, de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'hydroxyde de triméthyléthanolammonium en mélange binaire ou ternaire entre eux.

35

2. Matériau synthétique cristallin poreux



1           6. Matériau synthétique cristallin poreux  
obtenu par le procédé décrit à la revendication 1, dans  
lequel les hydroxydes de tétra-alkylammonium sont un  
mélange d'hydroxydes de tétrabutylammonium et de  
5 tétrapropylammonium, caractérisé par le fait que son  
spectre de diffraction aux rayons X correspond à celui  
représenté à la figure 9, dans lequel le rapport  $I_1/I_2$   
est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence, entre  
0,37 et 0,25, et que son spectre IR correspond à celui  
10 représenté à la figure 10.

7. Matériau synthétique cristallin poreux  
obtenu suivant le procédé décrit à la revendication  
1, dans lequel les hydroxydes de tétra-alkylammonium  
sont un mélange d'hydroxydes de méthyltributylammonium  
15 et de tétraméthylammonium, caractérisé par le fait que  
son spectre de diffraction aux rayons X correspond à  
celui représenté à la figure 11, dans lequel le rapport  
 $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence,  
entre 0,30 et 0,20, et que son spectre IR correspond  
20 à celui représenté à la figure 12.

8. Matériau synthétique cristallin poreux  
obtenu suivant le procédé décrit à la revendication  
1, dans lequel les hydroxydes sont un mélange  
d'hydroxydes de tétrabutylammonium et de  
25 triméthyl-éthanolammonium, caractérisé par le fait que  
son spectre de diffraction aux rayons X correspond à  
celui représenté à la figure 13, dans lequel le rapport  
 $I_1/I_2$  est compris entre 0,37 et 0,10 et, de préférence,  
entre 0,20 et 0,12, et que son spectre IR correspond  
30 à celui représenté à la figure 14.

---

FIG. 1

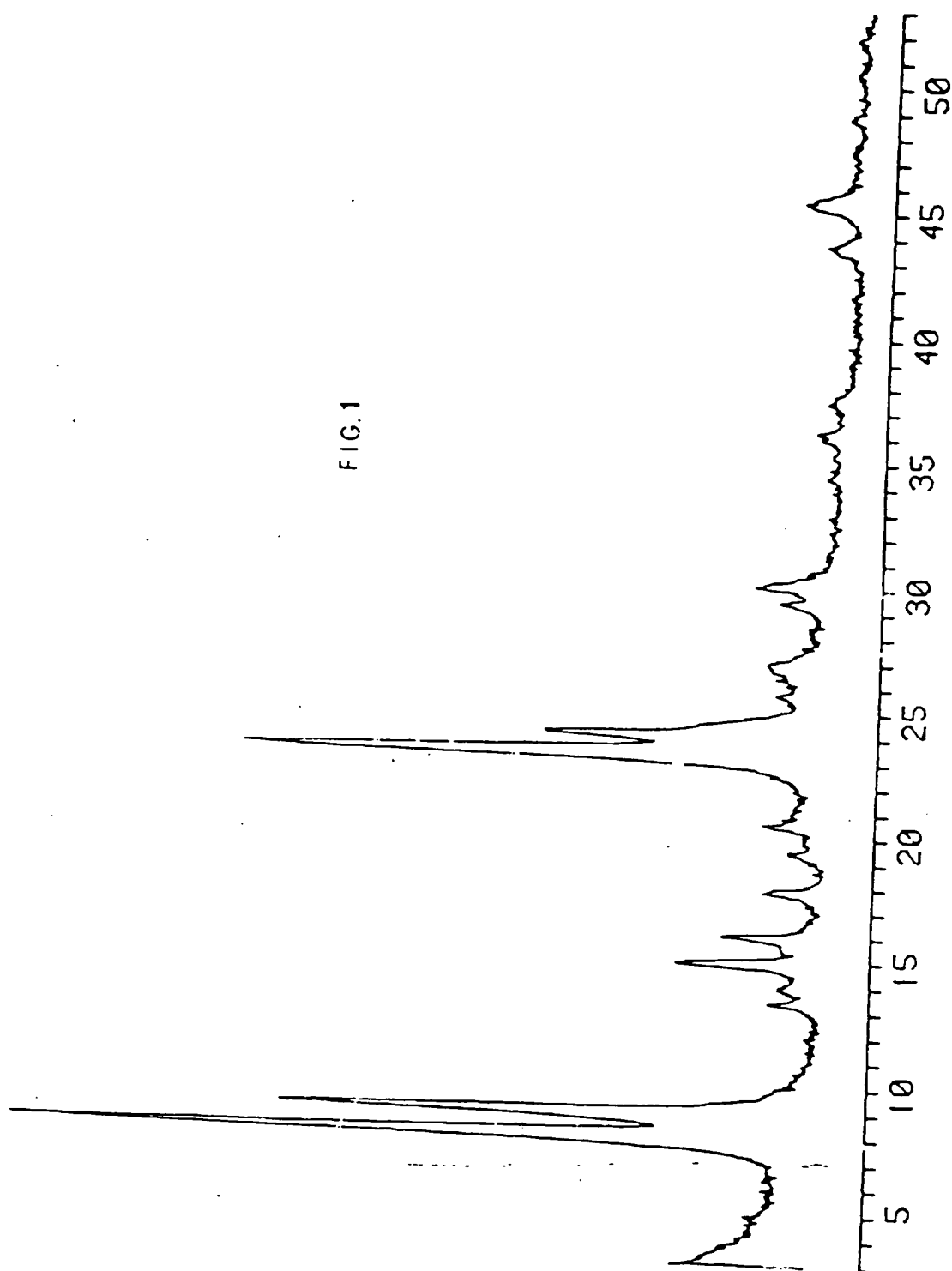


FIG. 2

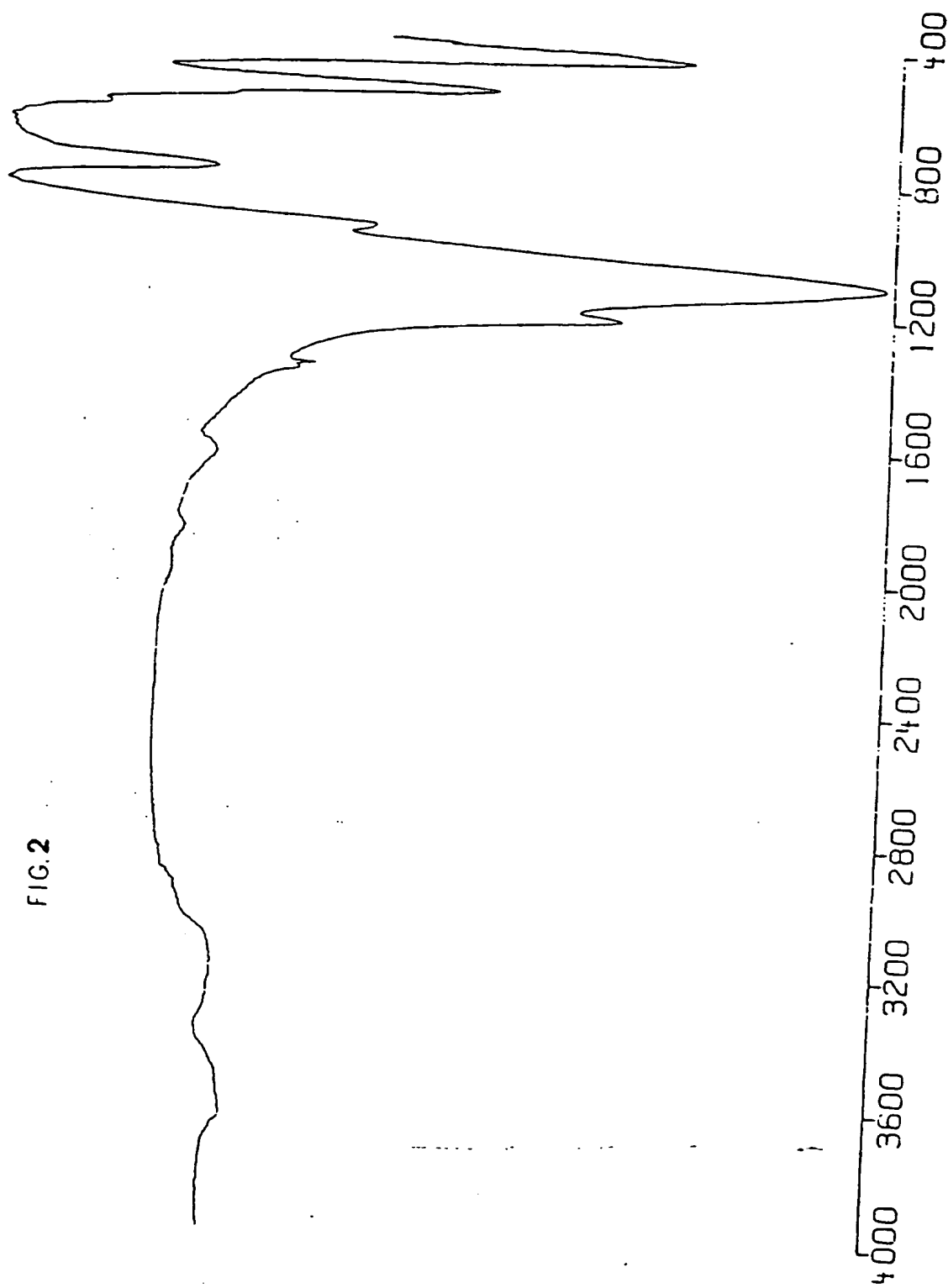


FIG. 5

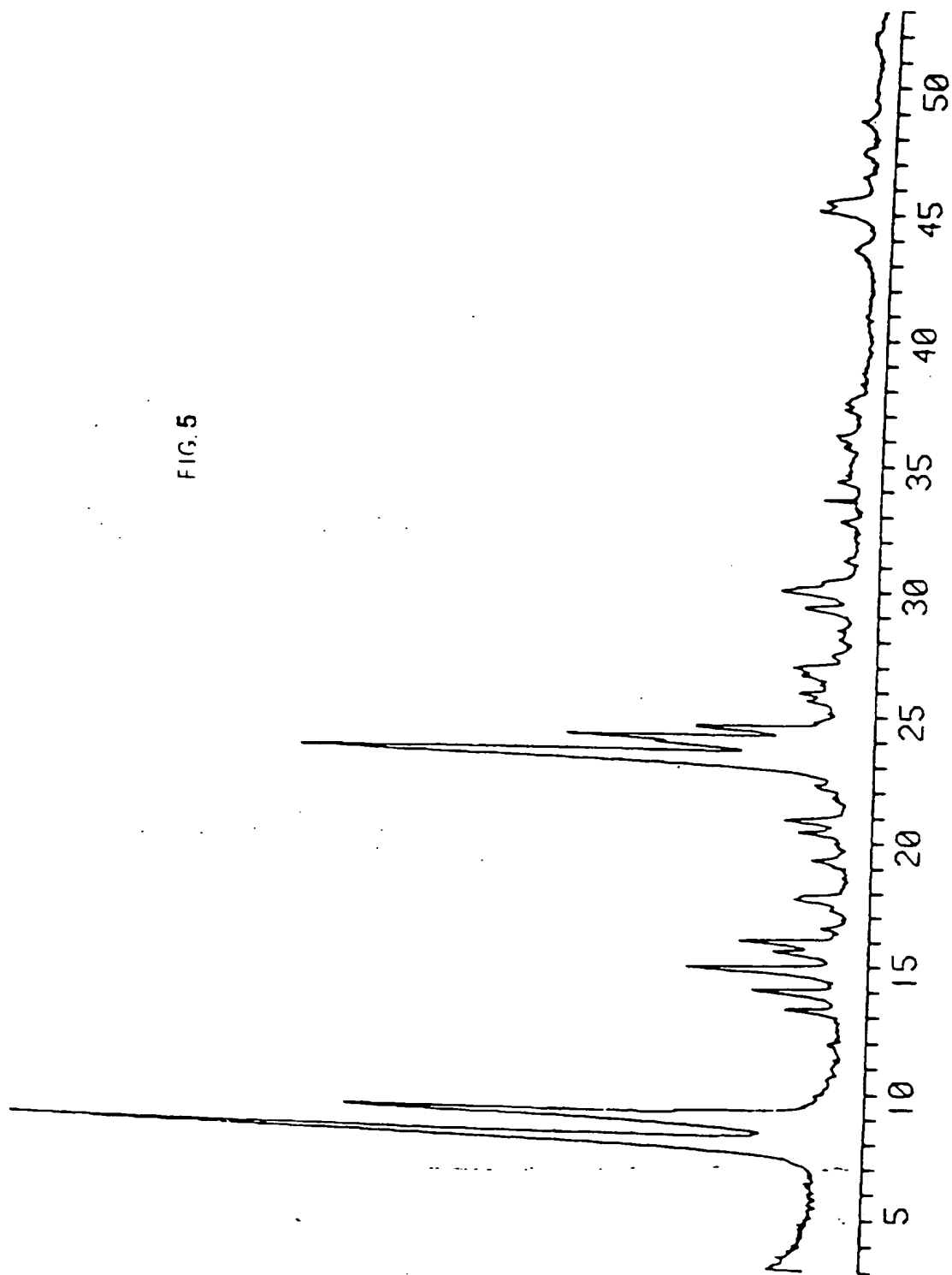


Fig.6

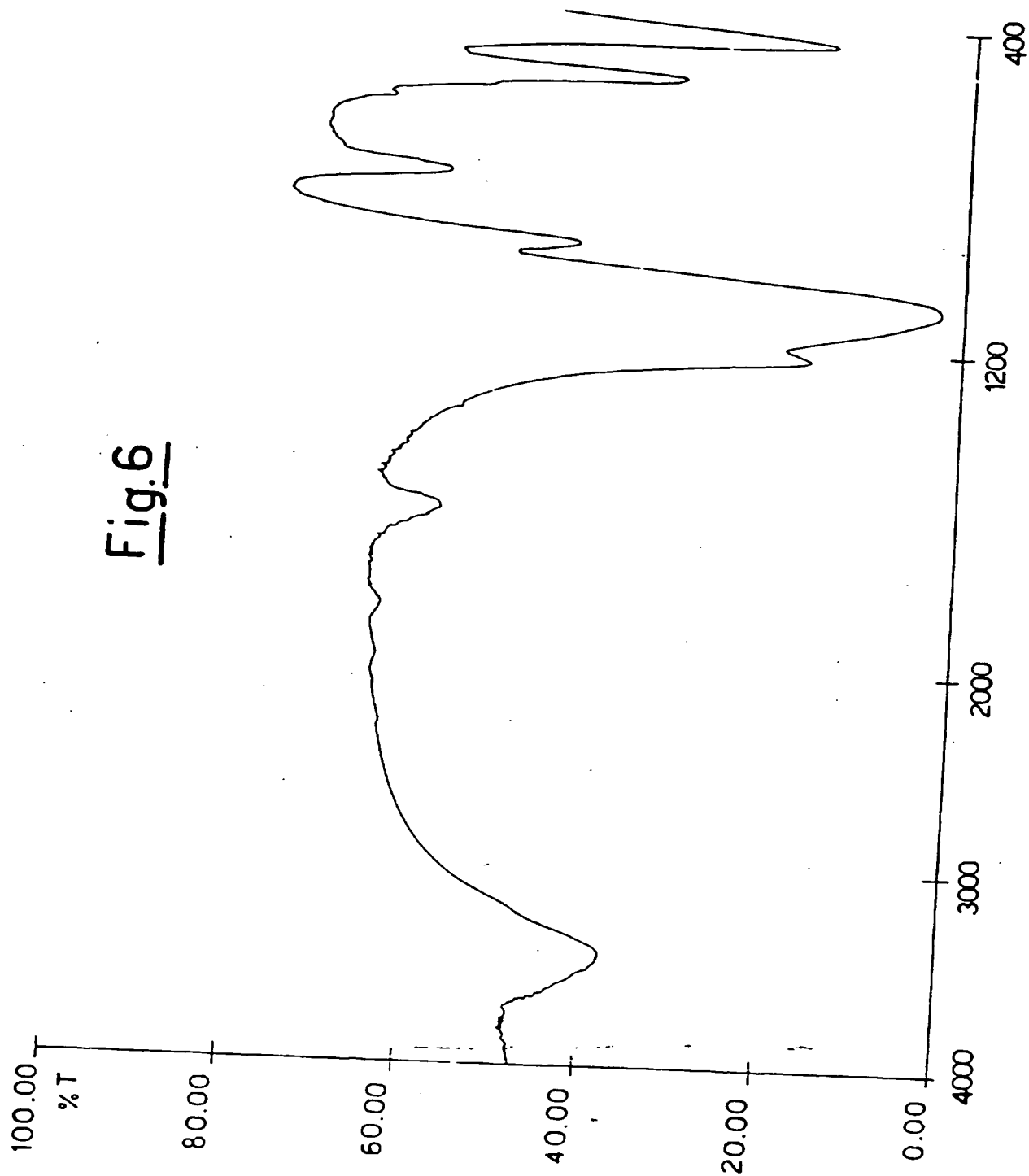


FIG. 9

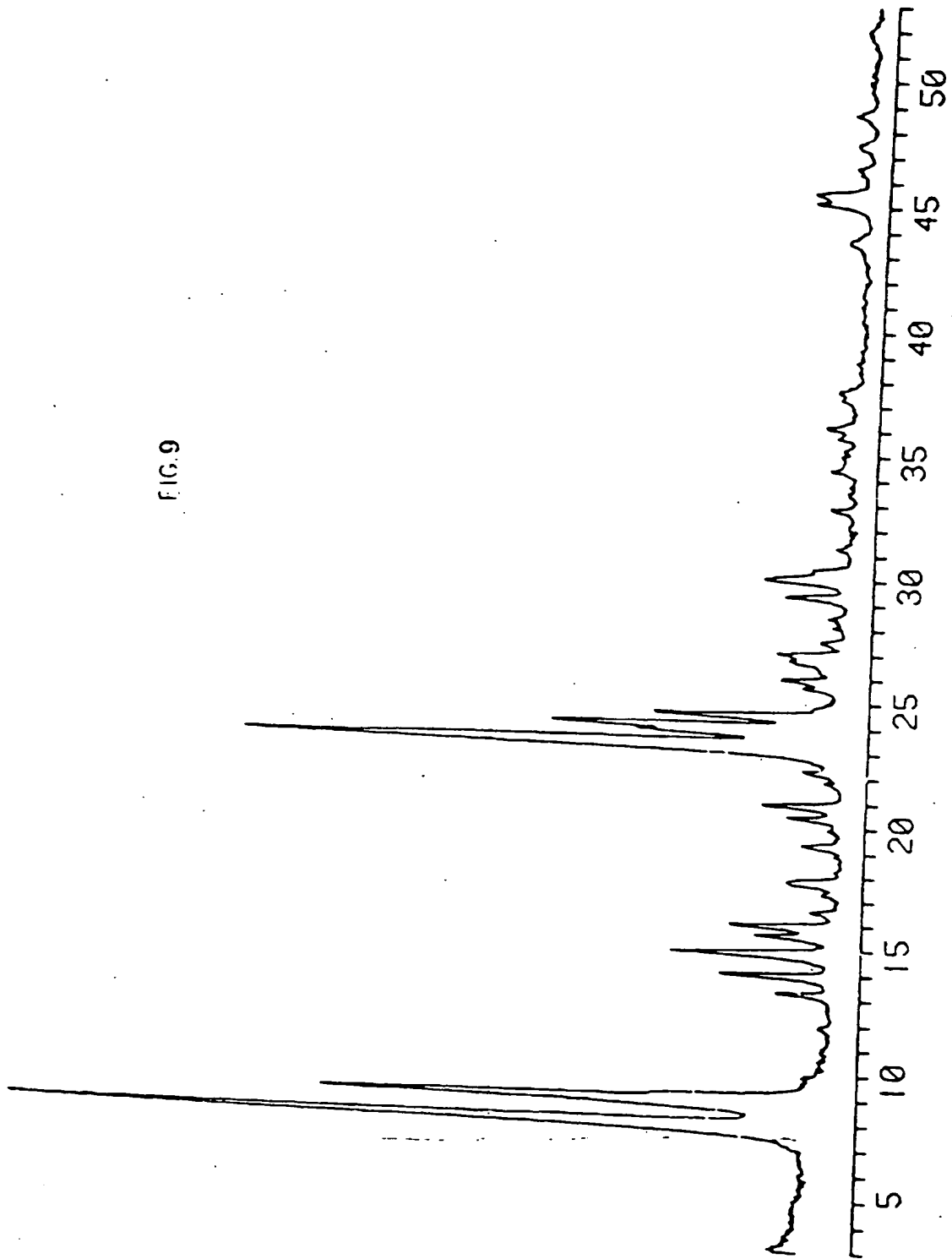


FIG 11

